

令和元年6月17日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04283

研究課題名(和文)フォノンエンジニアリングによるグラフェンヘテロ構造デバイスの環境発電への新展開

研究課題名(英文)Phonon engineering using graphene heterostructures towards energy harvesting

研究代表者

有江 隆之(Takayuki, Arie)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80533017

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：熱電変換の性能を向上させるためには、電気伝導特性を損なうことなく熱伝導特性を低下させることが重要である。二次元原子材料であるグラフェンの熱は、電子ではなくフォノンと呼ばれる準粒子が運ぶため、本研究ではグラフェンを用い、同位体や欠陥、歪みなどを導入することで、電気特性を変化することなく熱伝導特性のみを低下させることを試みた。同位体のヘテロ周期構造では、フォノンの伝導に違いが現れる周期長以下で特徴的な伝導が見られた。欠陥や歪みの導入においても、およそ80%の熱伝導率低下が見られた。これらの構造の導入が熱電変換デバイスの性能向上に有用な手法であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱を電気に変換する熱電変換は、従来廃棄されていた熱エネルギーを再利用するという観点から、現在非常に重要な技術と位置づけられている。熱電変換ではできるだけ電気特性を向上させるとともに熱伝導特性を低下させると性能が向上するが、両立させるのは困難である。本研究では二次元原子材料であるグラフェンをモデル材料とし、同位体や欠陥などを導入することで、電気特性を維持しつつ熱伝導特性を低下させることに成功した。今後さらに高性能の材料を使う上でも、本研究で得られた知見は有用である。

研究成果の概要(英文)：The performance of thermoelectric materials relies on both the electrical and thermal properties of the materials. Since the main heat carrier of graphene is phonon, in this study we investigate the thermal transport properties of graphene by introducing structural modifications such as isotopes, defects and biaxial strains. In isotopically modified graphene heterostructures, the pseudo-ballistic transport of phonon seems to appear when the periodicity is close to the phonon mean free path in graphene. On the other hand, the introduction of defects and strains reduces the thermal conductivity of graphene by approximately 80%. These results imply that introducing these structural modifications is an effective way of enhancing the performance of the thermoelectric devices using graphene.

研究分野：電子物理工学

キーワード：グラフェン フォノン 熱電変換

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化といった大規模なものから、家庭・工場からの廃熱、電子機器からの発熱といった小規模なものまで、地球全体で熱が問題になっている。将来的にはこれらの熱を制御・再利用する熱マネジメントが必要不可欠である。熱マネジメントには、放熱、断熱、熱電変換が含まれる。例えば熱電変換に着目すると、現在再利用されずに排出されている熱エネルギーは、70%以上が 200°C 以下の低品位廃熱で、これらの熱エネルギーを再利用することが将来的には必要不可欠である。しかしながら低温では輻射エネルギーが小さく、効率の良い熱電変換には熱源と密着させるための柔軟性が必須となるため、バルク熱電材料を用いた効率の良い熱電変換システムは未だ実現されていない。熱電変換デバイス応用では、「低温」で「高効率」に変換可能な柔軟なデバイス設計と開発が急務である。

2. 研究の目的

本研究では、熱電変換材料のモデル材料として二次元原子層であるグラフェンに着目し、高効率熱電変換デバイスの構築を目指す。グラフェンはもともと熱伝導率が高く、熱伝導率が低いほど変換効率が高くなる熱電変換には適さないと考えられてきた。そこでグラフェンの大幅な熱伝導制御を実現し、グラフェンの熱マネジメント材料への応用に向け、フォノンの波動性に着目したデバイスの設計と構築、さらにはそのデバイスの動作確認を行う。それに加え、欠陥や歪みといった外的要因を人為的に加えたデバイスでの熱電特性、熱伝導特性を評価し、将来的に柔軟な熱電変換デバイス応用を指向した基礎的知見を得る。具体的には

(1) 同位体を用いた周期ヘテロ構造作製の確立と熱伝導評価

(2) グラフェン内に欠陥を導入したときの熱伝導率の変化と熱電変換効率への効果の検証

(3) グラフェン内に歪みを制御して印加したときの熱伝導率変化の検証

を行い、熱電変換デバイスとしての高効率化を実験と計算の両面から検証する。

3. 研究の方法

(1) 同位体を用いた周期ヘテロ構造の効果

本研究では同位体ヘテロ界面を任意に配置したグラフェンヘテロ構造デバイス作製に向け、周期ヘテロ構造作製の確立と評価、電気伝導特性、熱伝導特性の評価を行う。周期ヘテロ構造作製では光の回折限界以下のサイズ制御に向け、従来のトップダウン合成に代えてガスのシーケンシャルな切り替えによるボトムアップ合成を導入し、ヘテロ構造の品質向上と作製の再現性向上を狙う。周期ヘテロ構造グラフェンの架橋構造による熱伝導率測定から周期性によるフォノン伝導特性への影響を評価し、熱電変換デバイスの性能向上だけでなく、フォノンフィルタや熱ダイオードなど、グラフェンヘテロ構造を用いたフォノンデバイス実現につながるような基礎的知見を収集する。

(2) グラフェン内の欠陥による効果

酸素プラズマによりグラフェン内に欠陥を制御して導入したときの、電気特性、熱電特性、熱伝導特性を評価し、熱電変換デバイスとしての性能を評価する。特に熱電特性は、新たに導入した 6 プローパーを有するプローブシステムを用い、交流電流でデバイス的一方に熱を与えたときの両端の起電圧をロックインアンプにより検出することで、高精度に評価可能な装置を構築する。熱伝導評価には既存のラマン分光装置を用い、予め基板温度を変化させたときのラマンピークの位置を計測しておくことで、架橋グラフェン中央の温度をラマンスペクトルにより測定し、一次元熱伝導方程式から得られる関係により算出する。

(3) グラフェン内の歪みによる効果

グラフェン面内へ歪みを印加するため、円柱状に細孔を設けたシリコン基板上にグラフェンを転写し真空槽内へ設置する。真空槽を排気すると、グラフェンは気体に対して不透過性を有するため、穴内外の気圧差により風船状に膨らみ、面内に歪みが印加される。歪み量は圧力を調整することにより制御可能で、歪みを印加したときの熱伝導率を歪み量を変化させながらラマン分光装置により計測する。

4. 研究成果

(1) 同位体を用いた周期ヘテロ構造の効果

同位体グラフェンヘテロ構造の作製においては、フォトリソグラフィと酸素プラズマによる従来のトップダウン合成に代え、 $^{12}\text{CH}_4$ と $^{13}\text{CH}_4$ のシーケンシャルな導入が可能な合成装置を構築し、ボトムアップ合成による同位体ヘテロ構造の作製手法を確立した。ヘテロ構造の幅は流入時間により任意に調整可能であり、ガスの切り替え回数の調整によりヘテロ界面の超周期構造も作製可能である (図 1)。

ボトムアップ合成により合成したグラフェンは電界効果移動度が $3,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ に達し、トップダウン合成のもの ($\sim 500\text{cm}^2/\text{Vs}$) と比較して大幅に電気特性が向上した。これはボトムアップにより合成されたグラフェンは単結晶であり、トップダウンにより合成されたグラフェンと比較して、ヘテロ界面が電氣的にさらに良好に接合していることを表している。

^{12}C と ^{13}C の界面を有するヘテログラフェンにおいて、まず基板上に転写したデバイスの熱特性を評価した。ラマンピーク位置の温度依存性から通常のグラフェンと比較して、1.6 倍温度が上昇していることが見積もられ、界面を有するグラフェンでは明らかに熱抵抗が上昇していることが裏付けられた。

次に熱伝導特性をより詳細に評価するため、架橋構造を用いてラマン分光装置により熱抵抗を測定したところ、界面数に応じて界面の見かけ上の熱抵抗が周期間隔により変化した (図 2)。界面数が 3 までのグラフェンにおいては、界面数に比例して熱抵抗が上昇し、一界面当たりの界面熱抵抗は、およそ $125\mu\text{m}^2\text{K/W}$ と見積もられた。一方界面数が 4 のグラフェンにおいては、熱抵抗は先に述べた熱抵抗から予測されるものより大きく上昇した。界面数が 4 のグラフェンでは、界面間隔がおよそ 600nm となり、グラフェン中のフォノンの平均自由行程と同程度以下になることから、熱輸送において、フォノンの擬弾道的輸送が支配的になったためであると考えられる。今後は界面数をさらに増加させたときの熱伝導特性から、フォノンの弾道的輸送の知見を検証するとともに、フォノンの波動性を利用した熱伝導率のさらなる低下により熱電変換デバイスとしての性能向上や、フォノンデバイス創成が期待される。

(2) グラフェン内の欠陥による効果

グラフェン内に人為的に密度を調整して構造欠陥を導入し、電気特性と熱電特性を測定した。欠陥密度が増加するにしたがって、グラフェンの特徴であるディラック点 (電荷中性点) での抵抗は増加し、ディラック点も正の方向へシフトした。さらに熱電特性 (ゼーベック係数) も低下した。これらは欠陥が導入されたことにより、電荷不純物密度が増加したことが原因であると考えられる (雑誌論文)。一方熱電変換デバイスとしての性能に着目すると、比較的低い欠陥密度では先述のとおり電気伝導特性や熱電特性は減少し、同様に熱伝導率も減少したため、性能指数としては欠陥導入前と比較してほぼ変化しなかった。しかしながらさらに欠陥密度を増加させると、電気特性や熱電特性の低下よりも熱伝導率低下がより顕著になり、性能指数としてはおよそ 3 倍まで上昇した (雑誌論文)。このことから欠陥密度を適切に制御すると、グラフェンの熱電変換の性能をさらに向上させることが可能であることが示された。

(3) グラフェン内の歪みによる効果

化学気相成長法により合成された多結晶グラフェンにおよそ 0.1% の歪みを印加して熱伝導率を計測したところ、歪みを印加していないものと比較して熱伝導率は 80% 程度減少した。さらに機械剥離により作製した単結晶グラフェンにおいても同様の熱伝導率低下が確認できた。このことから、グラフェン中のドメイン境界が熱抵抗変化に起因しているのではなく、グラフェン格子に印加された歪みがフォノン伝導の抑制に直接寄与していることが示された。今後歪み印加が不可避のフレキシブルデバイスとして応用する上で、デバイスの特性にどのような影響を与えるかを検討することが重要である。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

Y. Anno, M. Takeuchi, M. Matsuoka, K. Takei, S. Akita, T. Arie, Effect of defect-induced carrier scattering on the thermoelectric power of graphene, Appl. Phys. Lett. 査読有, 110, 2017, 263501-1~4.

Y. Anno, Y. Imakita, K. Takei, S. Akita, T. Arie, Enhancement of graphene thermoelectric performance through defect engineering, 2D Mater. 査読有, 4, 2017, 025019-1~6.

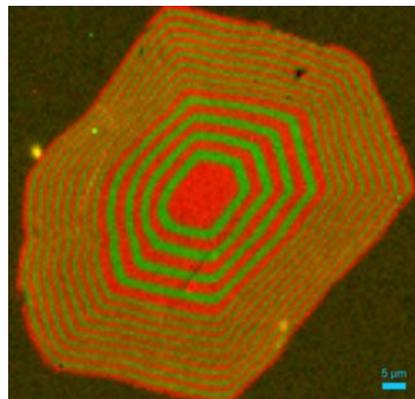


図 1 ^{12}C グラフェン (赤) と ^{13}C グラフェン (緑) の周期ヘテロ構造。ラマンスペクトルのピーク位置により ^{12}C と ^{13}C の区別が可能。

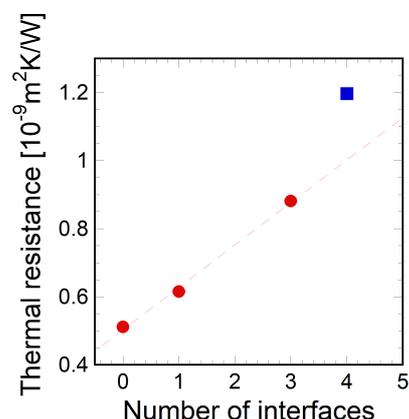


図 2 ^{12}C グラフェンと ^{13}C グラフェンのヘテロ界面数による熱抵抗の変化。界面数 4 において熱抵抗の大きな上昇が見られる。

〔学会発表〕(計 28 件)

中川魁斗、竹井邦晴、秋田成司、有江隆之、歪み印加による機械剥離グラフェンの熱輸送制御、第 66 回応用物理学会春季学術講演会、2019 年 3 月、東京

Y. Notani, K. Takei, S. Akita, T. Arie, $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ graphene superlattice for phonon modulation, 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14), October 2018, Miyagi, Japan.

Y. Mochizuki, K. Takei, S. Akita, T. Arie, Transverse thermoelectric effect of graphene isotopic heterostructures, 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2018), September 2018, Tokyo, Japan.

Y. Notani, K. Takei, S. Akita, T. Arie, Thermal transport of $^{12}/^{13}\text{C}$ graphene phononic crystals, 19th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials (NT18), July 2018, Beijing, China.

Y. Mochizuki, K. Takei, S. Akita, T. Arie, Transverse thermoelectric voltage in isotopic graphene, 19th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials (NT18), July 2018, Beijing, China.

今北悠貴、井上太一、竹井邦晴、秋田成司、有江隆之、不均一な歪みがグラフェン面内の熱伝導率に与える影響、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年 3 月、東京

望月裕太、竹井邦晴、秋田成司、有江隆之、 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ グラフェンヘテロ構造における非対角熱電効果、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年 3 月、東京

有江隆之、熱マネジメントに向けたグラフェンのフォノンエンジニアリング、第 54 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム(招待講演) 2018 年 3 月、東京

望月裕太、竹井邦晴、秋田成司、有江隆之、Transverse thermoelectric voltage in $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -graphene heterostructures、第 54 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2018 年 3 月、東京

有江隆之、グラフェンのフォノンエンジニアリングによる熱輸送制御の可能性、「非線形エネルギー輸送による新しい物性理論の探究」第 7 回研究会(招待講演) 2017 年 10 月、石川

Y. Notani, Y. Anno, K. Takei, S. Akita, T. Arie, Hexagonal $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ graphene phononic crystal, International Symposium on Hybrid Quantum Systems, September 2017, Miyagi, Japan.

Y. Imakita, Y. Anno, H. Kawata, K. Takei, S. Akita, T. Arie, Phonon engineering of graphene by induced strain, International Symposium on Hybrid Quantum Systems, September 2017, Miyagi, Japan.

K. Okuyama, Y. Anno, Y. Mochizuki, K. Takei, S. Akita, T. Arie, Layer-by-layer assembly of graphene heterostructures using direct growth method, International Symposium on Hybrid Quantum Systems, September 2017, Miyagi, Japan.

有江隆之、グラフェンのフォノンエンジニアリングと環境発電への展開、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会(招待講演) 2017 年 9 月、福岡

野谷曜司、竹井邦晴、秋田成司、有江隆之、 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ グラフェンフォニック結晶の作製と評価、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年 9 月、福岡

今北悠貴、安野裕貴、井上太一、川田博昭、竹井邦晴、秋田成司、有江隆之、歪みを印加したグラフェンの熱伝導率測定、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月、神奈川

有江隆之、ディフェクトエンジニアリングによるグラフェンのフォノン制御、応用物理学会関西支部セミナー(招待講演) 2017 年 3 月、大阪

Y. Imakita, Y. Anno, H. Kawata, K. Takei, S. Akita, T. Arie, Strained graphene devices for phonon engineering, Symposium on Surface Science & Nanotechnology, January 2017, Kyoto, Japan.

T. Sekiguchi, Y. Yasui, Y. Anno, K. Takei, S. Akita, T. Arie, Heat transport control in graphene nanomesh, Symposium on Surface Science & Nanotechnology, January 2017, Kyoto, Japan.

K. Okuyama, Y. Anno, Y. Mochizuki, K. Takei, S. Akita, T. Arie, Layer-by-layer synthesis of graphene heterostructures using carbon isotopes, Symposium on Surface Science & Nanotechnology, January 2017, Kyoto, Japan.

⑲ Y. Anno, Y. Imakita, M. Takeuchi, M. Matsuoka, K. Takei, S. Akita, T. Arie, Enhancing graphene thermoelectric performance through defect engineering, Symposium on Surface Science & Nanotechnology, January 2017, Kyoto, Japan.

⑳ Y. Anno, K. Takei, S. Akita, T. Arie, Carrier Scattering mechanics probed by thermoelectric measurement, 8th International Conference on Recent Progress in Graphene/2D Research (PRGR 2016), September 2016, Seoul, Korea.

㉑ 奥山公史、竹井邦晴、秋田成司、有江隆之、同位体を用いたヘテロ構造グラフェンの直接合成、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 9 月、新潟

㉒ 安野裕貴、今北悠貴、竹井邦晴、秋田成司、有江隆之、欠陥導入によるグラフェンの熱伝導率制御、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 9 月、新潟

㉓ Y. Imakita, Y. Anno, K. Takei, S. Akita, T. Arie, Phonon Engineering of Graphene by Local Strain, The 43rd International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS 2016), June 2016, Toyama, Japan.

㉔ Y. Anno, K. Takei, S. Akita, T. Arie, Effect of defects on graphene thermoelectric properties, The

- 43rd International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS 2016), June 2016, Toyama, Japan.
- ⑳ T. Sekiguchi, Y. Yasui, Y. Anno, K. Takei, S. Akita, T. Arie, Phonon Modulated Graphene Nanomesh for Thermal Transport Control, Frontiers in Quantum Materials and Devices Workshop (FQMD 2016), June 2016, Saitama, Japan.
- ㉑ Y. Anno, Y. Yasui, K. Takei, S. Akita, T. Arie, Defect engineering of graphene for thermoelectrics, The 11th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineering and Molecular Systems (IEEE-NEMS 2016), April 2016, Miyagi, Japan.

〔図書〕(計1件)

有江隆之 他、フォノンエンジニアリング、エヌ・ティー・エス、2017年

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.pe.osakafu-u.ac.jp/nanodevice-pe4/>

6 . 研究組織

(1)研究協力者

研究協力者氏名：秋田 成司

ローマ字氏名：AKITA, seiiji

研究協力者氏名：竹井 邦晴

ローマ字氏名：TAKELI, kuniharu